

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 3 日
Date of Application:

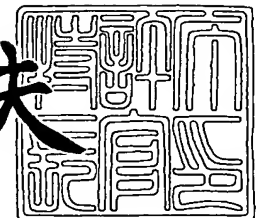
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 1 1 1 4 8
Application Number:
[ST. 10/C] : [J . P 2 0 0 3 - 3 1 1 1 4 8]

出 願 人 日 立 金 属 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 3 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 YK03A18
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B22F 3/00
【発明者】
 【住所又は居所】 島根県安来市安来町 2 1 0 7 番地 2 日立金属株式会社 冶金研
 究所内
 【氏名】 韓 剛
【発明者】
 【住所又は居所】 島根県安来市安来町 2 1 0 7 番地 2 日立金属株式会社 安来工
 場内
 【氏名】 上野 友典
【発明者】
 【住所又は居所】 島根県安来市安来町 2 1 0 7 番地 2 日立金属株式会社 安来工
 場内
 【氏名】 平川 英司
【特許出願人】
 【識別番号】 000005083
 【氏名又は名称】 日立金属株式会社
 【代表者】 本多 義弘
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 010375
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

金属粉末あるいは合金粉末からなる原料粉末と、該原料粉末よりも酸化活性の高いゲッター材と、水素供給源となる水素化合物とを、金属容器に減圧下で封止し、加熱しつつ加圧焼結することを特徴とする焼結体の製造方法。

【請求項 2】

金属粉末あるいは合金粉末からなる原料粉末と、該原料粉末よりも酸化活性の高いゲッター材と、水素供給源となる水素化合物とを、金属容器に減圧下で封止し、該金属容器を 5 0 M P a 以下の圧力、かつ 5 0 0 ℃以上の温度で 1 ～ 5 0 時間保持した後に、5 0 M P a 超、かつ 1 3 4 0 ℃以下の温度で原料粉末を焼結することを特徴とする請求項 1 に記載の焼結体の製造方法。

【請求項 3】

前記ゲッター材として、元素周期律表の IV a 族または V a 族の元素を選択することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の焼結体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】焼結体の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸素を低減する焼結体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

粉末の焼結法としては、無加圧による焼結方法とホットプレスや熱間静水圧プレスといった加圧焼結とに分けられる。無加圧焼結法では水素などの還元雰囲気中で焼結を行うことで、焼結体の低酸素化は可能であったが、熱間静水圧プレス等の粉末加圧焼結法においては、粉末を金属容器等のカプセル内に封じ込めて焼結を行うために封止後の著しい低酸素化は困難と考えられており、原料粉末の酸素量の低減に大きく依存していた。

【0003】

最近、焼結体の低酸素化の方法として、熱間静水圧プレスを実施する際に、金属カプセル内部の焼結素材と接する部分に、焼結素材の金属が形成する酸化物より、焼結温度にて形成する酸化物の酸素解離圧の低いゲッター金属を存在させることにより、焼結素材から酸素を移動、還元する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【特許文献1】特開2000-144396号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1には、金属容器の内部の焼結素材と接する部分にゲッター材を存在させることにより、焼結素材の内部に存在する酸素が、焼結素材の表面に拡散して、ゲッター材と結合することで、焼結素材中の酸素を除去することが開示されている。

しかしながら、金属容器内部に焼結素材とともにその接する部分にゲッター材を存在させるように封止し、加圧焼結をした場合には、ゲッター材が有する酸素除去の効力はゲッター材と接触した焼結体の表層部だけに現れやすく、焼結体の内部の酸素を十分に低減することができないため、焼結体の含有酸素を全体として均一に低減することはできないという課題が存在する。

本発明の目的は、上述の課題を解決し、焼結体を全体として均一に酸素を低減でき、また脱酸素の能力を著しく向上することができる焼結体の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者等は、ゲッター材と、水素化合物とを金属容器に減圧下で封止した上で焼結することで、加圧焼結による焼結体中の酸素をより低減できることを見出し、本発明に到達した。

【0006】

すなわち、金属粉末あるいは合金粉末からなる原料粉末と、該原料粉末よりも酸化活性の高いゲッター材と、水素供給源となる水素化合物とを、金属容器に減圧下で封止し、加熱しつつ加圧焼結する焼結体の製造方法である。

また、金属粉末あるいは合金粉末からなる原料粉末と、該原料粉末よりも酸化活性の高いゲッター材と、水素供給源となる水素化合物とを、金属容器に減圧下で封止し、該金属容器を50MPa以下の圧力、かつ500℃以上の温度で1～50時間保持した後に、50MPa超、かつ1340℃以下の温度で原料粉末を焼結する焼結体の製造方法である。

【0007】

また、本発明におけるゲッター材としては、元素周期律表のIVa族またはVa族の元素を選択する焼結体の製造方法である。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、加圧焼結による焼結体中の酸素を全体として均一にでき、また脱酸素

の能力を著しく向上できるため、焼結体の製造に欠かせない技術となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

上述の通り、本発明の重要な特徴は加圧焼結する際に、金属容器に原料粉末とともに原料粉末よりも酸化活性の高いゲッター材と、さらに水素供給源となる水素化合物とを減圧下で封止し、加熱しつつ加圧焼結することで、水素化合物から供給される水素を利用することにより、単にゲッター材を配置するだけでは十分に低減できない酸素を除去することで、酸素除去効果を著しく向上できた点にある。

【0010】

酸素低減のメカニズムは明確でないが以下のように考える。本発明の焼結体の製造方法においては、まず、金属粉末あるいは合金粉末からなる原料粉末と、その原料粉末よりも酸化活性の高いゲッター材と、さらに水素供給源となる水素化合物とが、金属容器に減圧下で封止される。これにより、更なる酸素の供給は遮断されるが、原料粉末の内部や表面吸着酸素、表面酸化物として金属容器内に酸素が存在することとなる。金属容器に減圧下で封止し、更なる酸素の供給を遮断した状態で、加熱をすると、金属容器内に存在する酸素は、酸化活性の高いゲッター材と結合する。その場合、水素化合物から解離した水素は酸素のキャリア役を果たす。

つまり、原料粉末表面の酸素はまず水素還元によって H_2O 分子となる。そして H_2O 分子はゲッター材に還元され、 H_2 となる。すなわち、水素は原料粉末の酸素をゲッター材に運ぶキャリアの役を果たして、より効率的に脱酸素を促進していると考えられる。

【0011】

水素供給源となる水素化合物としては、水素の解離温度が $400^{\circ}C$ 超の水素化合物が望ましい。その理由は、一般に金属容器の減圧封止温度は普通 $400^{\circ}C$ 程度で行われているため、水素の解離温度が $400^{\circ}C$ 以下の水素化合物を利用すると減圧中に水素が分離し、脱気処理により金属容器外に排出されてしまうためである。水素化合物としては、例えば、 Ti や Zr の水素化合物が利用できる。

【0012】

また、原料粉末から解離して酸素ガスあるいは低価酸化物ガス、特に水素還元によって生じた H_2O ガスが、ゲッター材へ移動する場合、できるだけガスの流路を確保することで、効率的に脱酸処理が可能になるため、焼結があまり進行しない低温、低圧で、かつ脱酸素反応が進行できる温度で一旦保持することが好ましい。

【0013】

具体的には、原料粉末は圧力が $50MPa$ 以下で、かつ温度が $500^{\circ}C$ 以上である条件で保持すれば、焼結が急速には促進することなしに、脱酸素反応を進行させることができる。また、脱酸素反応は保持の時間の経過とともに、脱酸素効果が向上するため、保持時間には1時間以上が好ましく、焼結効率を考慮すると、50時間以下が好適である。

【0014】

また、加圧焼結により焼結体を作製する際には、 $50MPa$ 以上の圧力を金属容器にかけることが望ましい。それは、この圧力以下で加圧焼結を行っても、十分な密度を有する焼結体を作製しづらいためである。また、加圧焼結時の温度条件は、金属容器の耐熱温度を考慮して設定する必要がある。鉄系の素材で構成された金属容器を使用する場合は、 $1340^{\circ}C$ 以下の温度で焼結することが望ましい。それは、この温度以上で加圧焼結を行うと、金属容器自身の溶解温度に近づくので、金属容器自身が溶けてしまい、焼結体を汚染してしまうためである。また、加圧焼結には、ホットプレスや熱間静水圧プレス(HIP)を使用するのが、焼結体を高密度化する上で好ましい。

【0015】

また、本発明のゲッター材としては、ゲッターとして作用させるために原料粉末よりも酸化活性の高い特性を有することが必要である。そのため、ゲッター材は原料粉末の種類によって選択することになるが、例えば、 Mo 、 Mo 合金、 Ru を原料粉末として用いる場合には、これら原料粉末よりも酸化活性の高い元素周期律表のIa～Va族の元素が考

えられる。その中でもコストとハンドリング性を考慮して、元素周期律表のIVa族(Ti、Zr、Hf)またはVa族(V、Nb、Ta)の元素が望ましい。

【0016】

また、前記原料粉末としては、融点が1600℃以上の高融点の原料粉末であることが望ましい。高融点の原料粉末は一般的に湿式方法で精錬して、最終プロセスは酸化物から水素還元して製造する場合が多いので、粉末の表面に酸素の残存が多い。また湿式で製造した粉末は、多孔質な粉末である場合が多く、この点からも粉末表面に酸素が残存することが多い。そのため、高融点の原料粉末で焼結体を製造する場合には、より酸素を低減する必要性が高いので、本発明の焼結体の製造方法は、高融点の原料粉末で焼結体を作製する場合に好適である。また、高融点の金属元素を成形する場合には、融点が高いために焼結プロセスが一般に適用されるので、その意味からも、高融点の原料粉末で成形体を作製する上での酸素低減には、本発明の製造方法が好適である。

【0017】

また、本発明の焼結体の製造方法は、焼結体の酸素低減効果が高いため、情報産業で使用されている薄膜形成用の低酸素のターゲット材の製造方法にも好適である。また、本発明で加圧焼結された焼結体は、粒界が清浄状態にあるため、スパッタリング時のパーティクルの発生を低減するのに非常に有用である。そのために、この方法で製造した焼結体は特にターゲット材に最適である。

【実施例1】

【0018】

図1に示すように、直径50mm、高さ250mmの粉末充填スペースを持つ軟鋼製の金属容器1に、酸素を250質量ppm含有する原料粉末4である平均粒径 $2\mu\text{m}$ のMo粉末を充填し、直径40mm、厚み0.12mmのTa箔4枚をゲッター材5として、TiH₂粉末3gを水素化合物6として、金属容器の上蓋2の裏側に配置した後に、脱気口3付きの金属容器の上蓋を溶接し、金属容器を400℃に保持しながら脱気口3から 1.0×10^{-2} Pa以下まで減圧脱気して封止した。また、比較例として、水素化合物を金属容器内に配置しないでMo原料粉末を充填した金属容器も作製した。

【0019】

上記の金属容器を用い、図2に示すHIP条件によって焼結を行った。図2に示すHIP条件では、初期温度を常温、初期圧力を8MPaとし、最初の3時間で温度を1250℃、圧力を146MPaまで上昇させたのち3時間保持した。その後、温度と圧力を減少させてHIPを終了させた。

【0020】

焼結完了後、上記の本発明例および比較例の焼結体の図3に示す位置、すなわち、ゲッター材と直接に接触する位置(位置(A))、ゲッター材から100mm(位置(B))および200mm(位置(C))の位置から酸素分析用試験片を採取し、LECO法で酸素量の分析を行った。

図2に示すHIP条件で焼結したTiH₂水素化合物を金属容器内に配置した本発明例1、金属容器中に水素化合物を配置しなかった比較例1の焼結体をそれぞれ分析した結果を表1に示す。表1中の酸素量は質量ppmの単位で記している。

表1より金属容器中にゲッター材と水素化合物を配置し焼結させた本発明例1の焼結体は酸素量が十分に低下していることがわかる。

【0021】

【表 1】

	ゲッター材	水素化合物	酸素量 (ppm)			備考
			位置 (A)	位置 (B)	位置 (C)	
本発明例 1	Ta 箔	TiH ₂	70	100	110	本発明例
比較例 1	Ta 箔	なし	90	210	230	比較例

【実施例 2】

【0022】

実施例 1 と同様に、図 1 に示すように、直径 50 mm、高さ 250 mm の粉末充填スペースを持つ軟鋼製の金属容器 1 に、酸素を 250 質量 ppm 含有する平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ の Mo 粉末、酸素を 1000 質量 ppm 含有する平均粒径 $11\ \mu\text{m}$ の Ru 粉末、酸素を 250 質量 ppm 含有する Mo 粉末と酸素を 440 質量 ppm 含有する平均粒径 $13\ \mu\text{m}$ の W 粉末を原子量比率で Mo : W = 50 : 50 になるように混合した粉末をそれぞれ原料粉末 4 として充填し、直径 40 mm、厚み 0.12 mm の Ta 箔 4 枚をゲッター材 5、TiH₂ 粉末 3 g を水素化合物 6 として、金属容器の上蓋 2 の裏側に配置した後に、脱気口 3 付きの金属容器の上蓋を溶接し、金属容器を 400℃ に保持しながら脱気口 3 から 1.0×10^{-2} Pa 以下まで減圧脱気して封止した。

また、酸素を 250 質量 ppm 含有する平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ の Mo 粉末を原料粉末 4 として、直径 40 mm、厚み 0.1 mm の Nb 箔 8 枚および Zr 粉末 17 g をそれぞれゲッター材 5 とし、TiH₂ 粉末 3 g を水素化合物 6 として、上記と同様に金属容器 1 に減圧脱気して封止した。

【0023】

上記の金属容器を用い、図 4 に示す HIP 条件によって焼結を行った。図 4 に示す本発明の HIP 条件では、初期温度を常温、初期圧力を 8 MPa とし、最初の 3 時間で温度を 1050℃ まで上昇させたのち 4 時間保持した。その後、3 時間をかけて圧力を 146 MPa 上昇させ、その 3 時間のうち 2.5 時間が過ぎたところから 3 時間の間に温度を 1250℃ まで上昇させたのち 3 時間保持した。その後、温度と圧力を減少させて HIP を終了させた。

【0024】

焼結完了後、実施例 1 と同様に、Mo を原料粉末、Ta 箔をゲッター材、TiH₂ 粉末を水素化合物とした本発明例 2、Ru を原料粉末、Ta 箔をゲッター材、TiH₂ 粉末を水素化合物とした本発明例 3、Mo と W の混合粉末を原料粉末、Ta 箔をゲッター材、TiH₂ 粉末を水素化合物とした本発明例 4、Mo を原料粉末、Nb 箔をゲッター材、TiH₂ 粉末を水素化合物とした本発明例 5、Mo を原料粉末、Zr 粉末をゲッター材、TiH₂ 粉末を水素化合物とした本発明例 6 の焼結体の図 3 に示す位置 (A)、位置 (B) および位置 (C) からそれぞれ酸素分析用試験片を採取し、LECO 法で酸素量の分析を行った。酸素分析結果を表 2 に示す。表 2 中の酸素量は質量 ppm の単位で記している。表 2 より金属容器中にゲッター材および水素化合物を配置し、HIP 時の本焼結前に脱酸素を促進させる工程を入れた本発明例 2 乃至 6 の焼結体は焼結体中の位置によらず酸素量が十分に低下していることがわかる。

【0025】

【表 2】

	原料粉末	ゲッター材	水素化合物	酸素量 (ppm)			備考
				位置 (A)	位置 (B)	位置 (C)	
本発明例 2	Mo	Ta 箔	TiH ₂	48	50	47	本発明例
本発明例 3	Ru	Ta 箔	TiH ₂	24	24	26	
本発明例 4	Mo-50at%W	Ta 箔	TiH ₂	56	52	55	
本発明例 5	Mo	Nb 箔	TiH ₂	58	60	58	
本発明例 6	Mo	Zr 粉末	TiH ₂	42	40	45	

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図 1】 実施例における原料粉末を充填した金属容器の状態を示す図である。

【図 2】 実施例 1 における HIP の温度および圧力条件を示す図である。

【図 3】 実施例における焼結体の酸素分析用試験片の採取位置を示す図である。

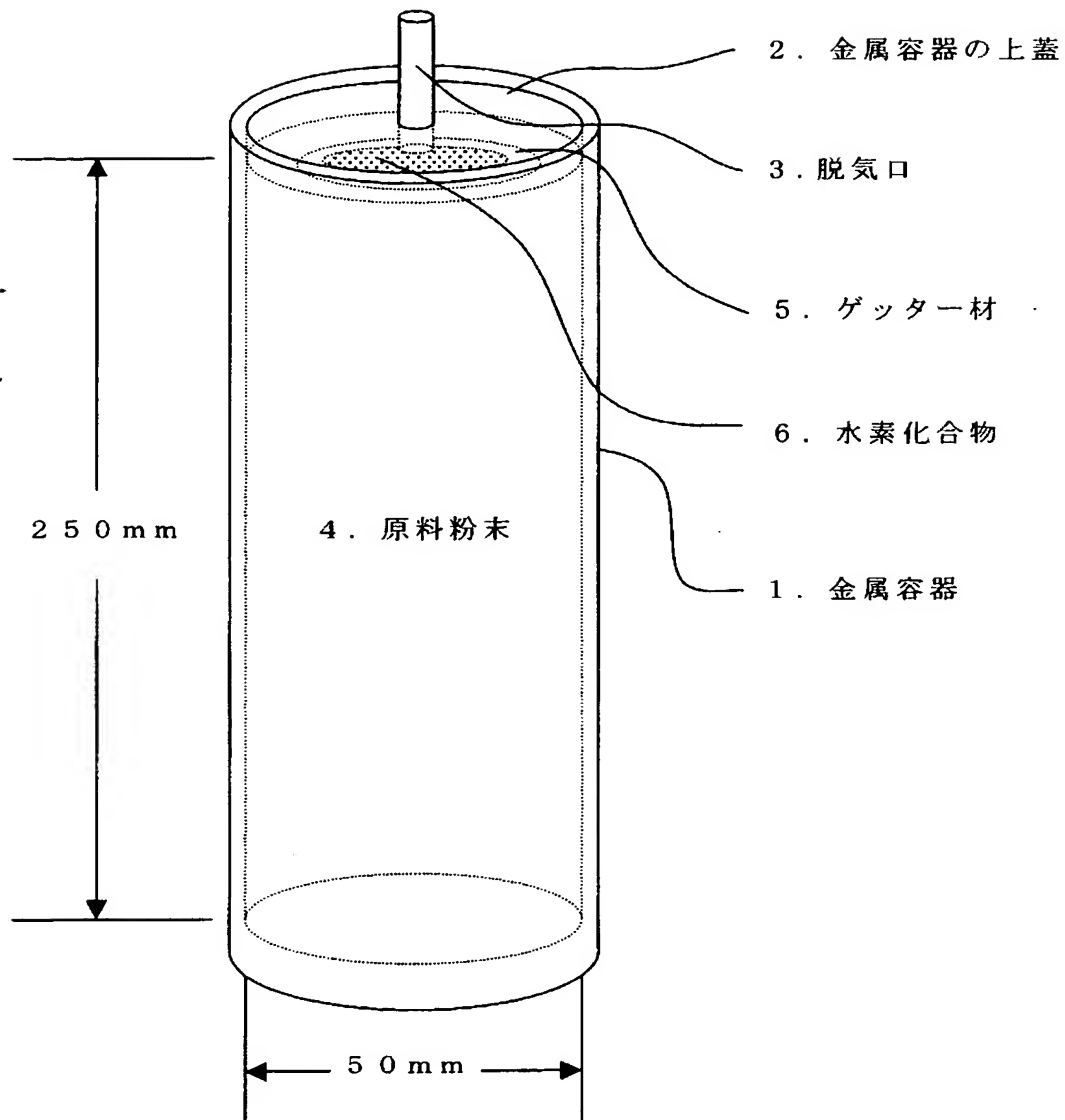
【図 4】 実施例 2 における HIP の温度および圧力条件を示す図である。

【符号の説明】

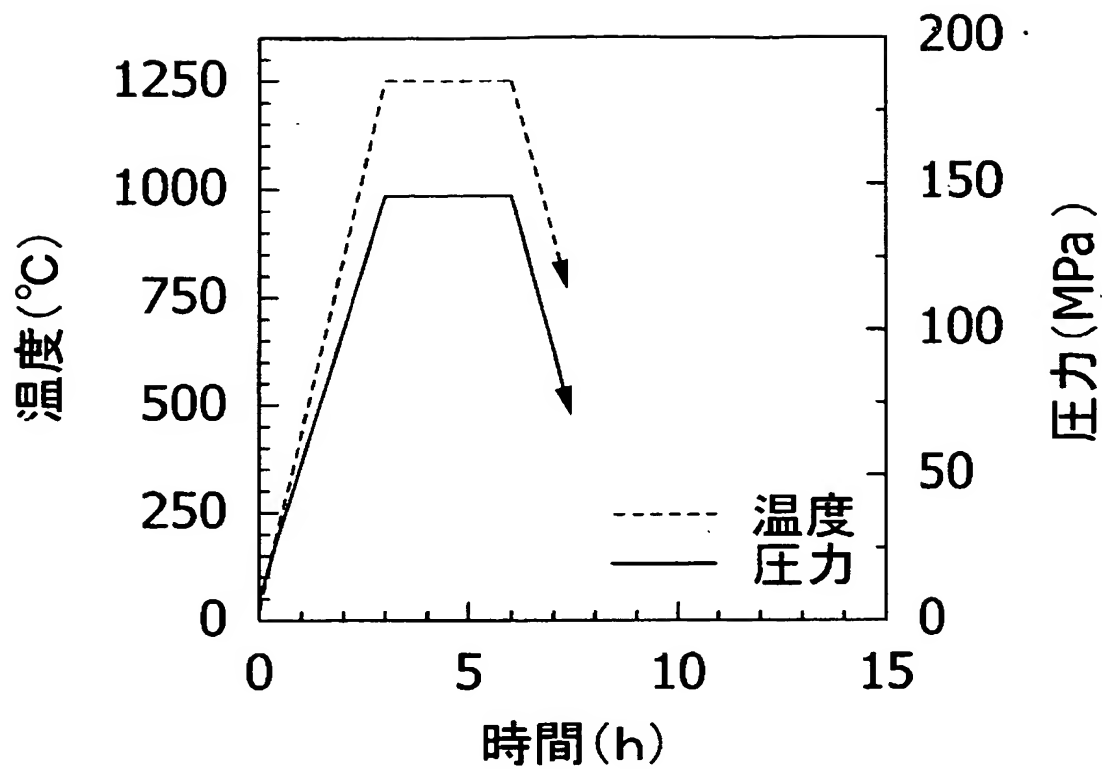
【0027】

1. 金属容器、2. 金属容器の上蓋、3. 脱気口、4. 原料粉末、5. ゲッター材、6. 水素化合物

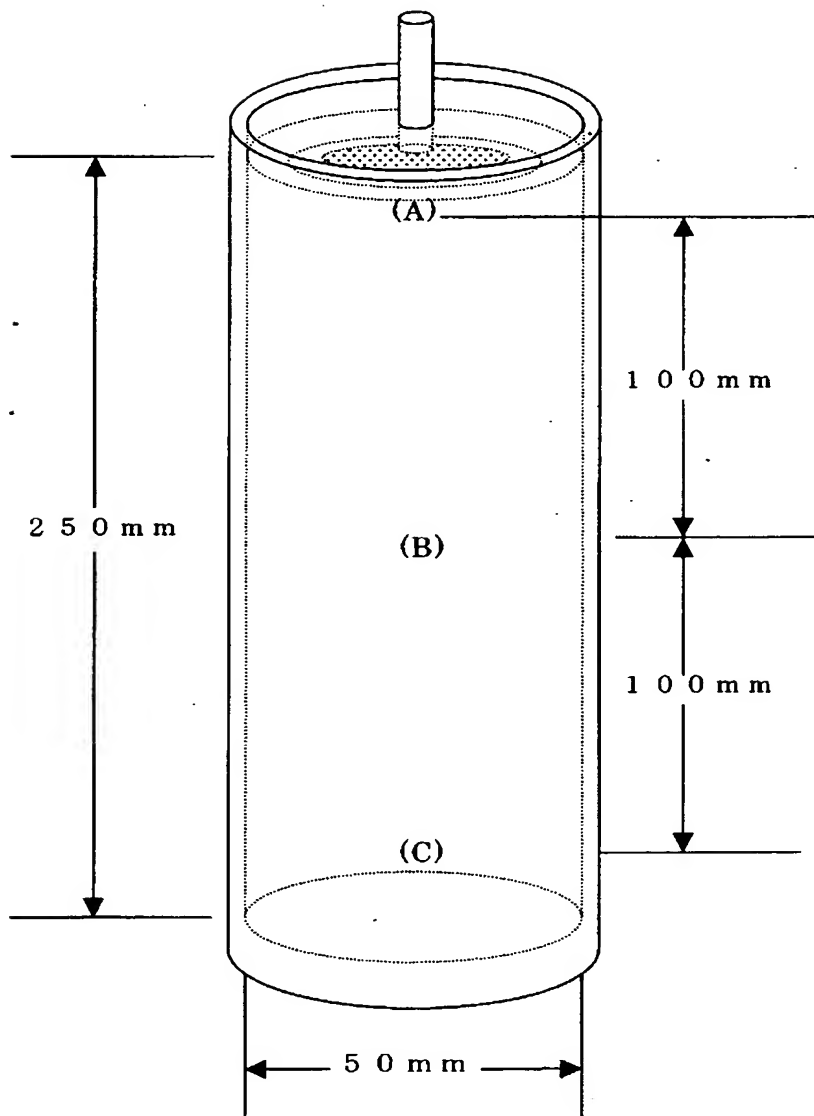
【書類名】 図面
【図 1】



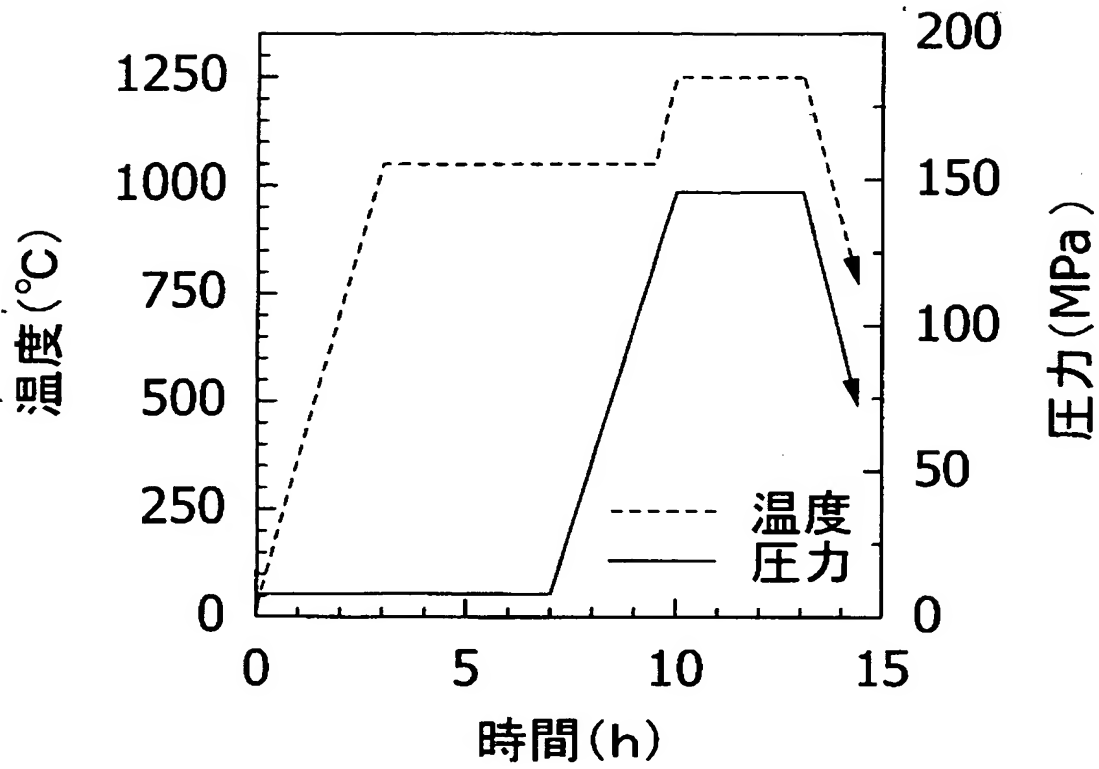
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 焼結体を全体として均一に酸素を低減でき、また脱酸素の能力を著しく向上することができる焼結体の製造方法を提供する。

【解決手段】 金属粉末あるいは合金粉末からなる原料粉末と、該原料粉末よりも酸化活性の高いゲッター材と、水素供給源となる水素化合物とを、金属容器に減圧下で封止し、加熱しつつ加圧焼結する焼結体の製造方法である。さらに、上記加圧焼結は、該金属容器を 5 0 M P a 以下の圧力、かつ 5 0 0 ℃以上の温度で 1 ～ 5 0 時間保持した後に、5 0 M P a 超、かつ 1 3 4 0 ℃以下の温度で金属粉末および合金粉末を焼結する焼結体の製造方法である。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 1 1 1 4 8
受付番号	5 0 3 0 1 4 5 9 5 7 4
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 9 月 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 9月 3日
-------	-------------

特願 2 0 0 3 - 3 1 1 1 4 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 0 8 3]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 8 月 1 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号

氏 名

日立金属株式会社